## 明 細 書

オゾン水およびその製造方法

## 5 技術分野

本発明は、あらゆる技術分野に有用性が潜在し、細菌やウイルス等の微生物を死滅および増殖抑制効果を長期に渡って維持することが可能であるオゾン水に関するものである。

## 10 背景技術

オゾンは、強力な酸化力をもつことが知られており、殺菌、 脱臭、鮮度保持等の目的で様々な分野で使用されている。なか でも水溶液を殺菌等する場合、水溶液中の気泡内の気体にオゾ ンを入れたオゾン化水で殺菌する方法が使用されている。

15 例えば、特許文献 1 では、オゾンを効率的に水溶液中に溶解 させるための装置であり、オゾンが水溶液中に確実に溶存させ るオゾン化水製造装置を提案している。

しかし、上述したようなオゾン化水は、製造時には高いオゾン含有量を有しているものの、常温・常圧下での保存では製造20 後1~2時間程度で水溶液表面からの拡散等により溶解したオゾンの大部分が消滅してしまい、殺菌効果が著しく低下し、オゾン水として長期間に渡って保管しておくことができないといった問題があった。

### 25 発明の開示

本発明は上述したような実情に鑑みてなされたものであり、

15

20

25

オゾン水であって、長期間水溶液中にオゾンが存在し、生物に対する活性効果や殺菌効果等を有するオゾン水およびその製造方法を提供することを目的とする。

なお、従来のオゾン水と本発明に係るオゾン水を区別するため に、前者をオゾン化水、後者をオゾン水と表現する。

本発明は、長期間水溶液中にオゾンが存在するオゾン水を提供することを目的とし、本発明の上記目的は、気泡の直径が200nm以下であって、前記気泡内にオゾンを含有するナノバブルが含まれる水溶液からなることによって達成される。

10 また、本発明の上記目的は、前記水溶液中のオゾン濃度は 0. 1 mg/L以上であることによってより効果的に達成される。

本発明は、長期間水溶液中にオゾンが存在するオゾン水の製造方法を提供することを目的とし、本発明の上記目的は、水溶液中に含まれるオゾンを含有する微小気泡に物理的刺激を加えることにより、前記微小気泡の気泡径を急激に縮小させ、オゾンナノバブルを製造することによって達成される。

また、本発明の上記目的は、前記微小気泡を急激に縮小させる過程において、気泡径が200nm以下まで縮小すると前記微小気泡表面の電荷密度が上昇し、静電気的な反発力が生じ、前記微小気泡の縮小が停止することによって、或いは前記微小気泡を急激に縮小させる過程において、気液界面に吸着したイオンと静電気的な引力により、前記界面近傍の前記水溶液中に引き寄せられた反対符号を持つ両方のイオンが微小な体積の中に高濃度に濃縮することにより、前記微小気泡周囲を取り囲む殻の働きをし、前記微小気泡内の前記オゾンナノバブルを安定化拡散を阻害することによって、前記オゾンナノバブルを安定化

させることによって、或いは前記気液界面に吸着したイオンは、水素イオンや水酸化物イオンであり、前記界面近傍に引き寄せられたイオンとして水溶液中の電解質イオンを利用することにより前記オゾンナノバブルを安定化させることによって、或いは前記微小気泡を急激に縮小させる過程において、断熱的圧縮によって前記微小気泡内温度が急激に上昇し、前記微小気泡の周囲に超高温度に伴う物理化学的な変化を与えることで前記オゾンナノバブルを安定化させることによってより効果的に達成される。

さらに、本発明の上記目的は、前記物理的刺激は、放電発生 10 装置を用いて前記微小気泡に放電することであることによって、 或いは前記物理的刺激は、超音波発信装置を用いて前記微小気 泡に超音波照射することによって、或いは前記物理的刺激は、 前記水溶液が入った容器内に取り付けた回転体を作動させるこ とにより前記水溶液を流動させ、前記流動時に生じる圧縮、膨 15 張 お よ び 渦 流 を 利 用 す る こ と で あ る に よ っ て 、 或 い は 前 記 物 理 的刺激は、前記容器に循環回路を形成した場合において、前記 容器内の前記微小気泡が含まれる前記水溶液を前記循環回路へ 前記微小気泡が含まれる前記水溶液を取り入れた後、前記循環 系 回 路 内 に 備 え つ け ら れ た 単 一 若 し く は 多 数 の 孔 を 持 つ オ リ フ 20 ィス若しくは多孔板を通過させることで圧縮、膨張および渦流 を生じさせることによってより効果的に達成される。

#### 図面の簡単な説明

25 第1図 本発明に係るオゾン水のオゾンナノバブルの粒径頻度 分布である(平均分布は約140nmで標準偏差は約30nm である)。

第2図 ナノバブルとしてオゾンが安定して水溶液中に存在しているメカニズムを表わした模式図である。

第3図 放電装置を用いてオゾン水を製造する装置の側面図で 5 ある。

第4図 超音波発生装置を用いてオゾン水を製造する装置の側面図である。

第5図 渦流を起してオゾン水を製造する装置の側面図である。

第6図 回転体で渦流を起してオゾン水を製造する装置の側面 10 図である。

## 符号の説明

- 1 容器
- 2 放電発生装置
- 15 21 陽極
  - 2 2 陰極
  - 3 微小気泡発生装置
  - 3 1 取水口
  - 32 オゾンナノバブル含有水溶液排出口
- 20 4 超音波発生装置
  - 5 循環ポンプ
  - 6 オリフィス(多孔板)
  - 7 回転体

# 25 発明を実施するための最良の形態

本発明のオゾン水は、直径200nm以下の気泡内にオゾン

を含有するオゾンナノバブルが含まれる水溶液(オゾン水)からなることを特徴とする。このオゾン水は、水溶液中のオゾンが1月以上の長期間に渡って溶液中に存在し続け、様々な効果を有する。以下、本発明に係るオゾン水について詳細に説明する。

本発明に係るオゾン水のオゾンはナノバブルとして保持されている。ナノバブルとは第1図の粒径分布が示すように気泡径が200nm以下の大きさを持っている気泡のことをいい、1月以上の長期に渡ってオゾンが水溶液中に溶存することを特徴とする。本発明に係るオゾン水の保存方法は、特に限定されるものではなく、通常の容器に入れて保存しても、1月以上オゾンが水溶液中から消滅することはない。

本発明に係るオゾン水のオゾンがオゾンナノバブルとしての 存在するメカニズムを第2図に示す。オゾン微小気泡の場合に は、小さな気泡ほど内部のオゾンの溶解効率が高く、不安定な 15 状態となり瞬時に消滅する。オゾンナノバブルの場合、気液界 面に極めて高濃度の電荷が濃縮しているため、球の反対側同士 の電荷間に働く静電気的な反発力により球(気泡)が収縮する ことを妨げている。また、濃縮した高電場の作用により、水溶 液中に含まれる鉄等の電解質イオンを主体とした無機質の殻を 20 気泡周囲に形成し、これが内部のオゾンの散逸を防止している。 この殼は界面活性剤や有機物の殼とは異なるため、細菌等の他 の物質とオゾンナノバブルが接触した時に生じる気泡周囲の電 荷の逸脱により、殻自体が簡単に崩壊する。殻が崩壊したとき には、内部に含まれるオゾンは簡単に水溶液中に放出される。 25

また、濃縮した高電場の作用により鉄等の電解質イオンを主

体とした無機質の殻を気泡周囲に形成し、これが内部のオゾンの散逸を防止している。この殻は界面活性剤や有機物の殻とは異なるため、細菌等の他の物質とオゾンナノバブルが接触した時に生じる気泡周囲の電荷の逸脱により、殻自体が簡単に崩壊する傾向を持っている。放出されたオゾンは瞬時に分解をするため、この時に発生した活性酸素やフリーラジカルにより様々な化学反応や微生物の死滅、細菌等に利用できる。

本発明に係るオゾン水の製造方法においては、直径が10~ 50μmのオゾン微小気泡を物理的な刺激によって急速に縮小 させる。オゾン微小気泡が含まれる水溶液中の電気伝導度が3 10 0 0 μ S / c m 以上となるように鉄、マンガン、カルシウム、 ナトリウム、マグネシウム等のイオン、その他ミネラル類のイ オン等の電解質を混入させると、これらの静電気的な反発力に より気泡の縮小を阻害する。この静電気的な反発力とは、球形 をした微小気泡において縮小に伴い球の曲率が増加することに 15 より、球の反対面に存在する同符号のイオン同士に作用する静 電気力のことである。縮小したオゾン微小気泡は加圧されてい るため、オゾン微小気泡が縮小するほど、より縮小しようとす る傾向が強まるが、気泡径が200nmよりも小さくなるとこ の静電気的な反発力が顕在化してきて、気泡の縮小が停止する。 20

水溶液中に電気伝導度が300μS/cm以上になるように 鉄、マンガン、カルシウム、ナトリウム、マグネシウム等のイ オン、ミネラル類のイオン等の電解質を混入させると、この静 電気的な反発力が十分に強く働き、気泡は縮小する力と反発力 のバランスを取って安定化する。この安定化したときの気泡径 (ナノバブルの気泡径)は電解質イオンの濃度や種類により異

なるが、第1図に示すように、200nm以下の大きさである。

オゾンナノバブルの特徴は、オゾンを内部に加圧された状態で維持しているのみでなく、濃縮した表面電荷により極めて強い電場を形成していることである。この強い電場は、気泡内部のオゾンや周囲の水溶液に強力な影響を与える力を持っており、生理的な活性効果や殺菌効果、化学的な反応性等を有するようになる。

第3図は放電装置を用いてオゾン水を製造する装置の側面図である。

10 微小気泡発生装置3は取水口31によって容器1内の水溶液を取り込み、微小気泡発生装置3内にオゾン微小気泡を製造するためのオゾンを注入する注入口(図示せず)からオゾンが注入され、取水口31によって取り込んだ水溶液と混合させて、オゾンナノバブル含有水溶液排出口32から微小気泡発生装置153で製造したオゾン微小気泡を容器1内へ送る。これにより、容器1内にオゾン微小気泡が存在するようになる。容器1内には、陽極21と陰極22があり、陽極21と陰極22は放電発生装置2に接続されている。

まず、水溶液の入った容器1内に微小気泡発生装置3を用い20 てオゾン微小気泡を発生させる。

次に鉄、マンガン、カルシウムその他ミネラル類の電解質を加えて水溶液の電気伝導度が300μS/cm以上になるように電解質を加える。

放電発生装置 2 を用いて、容器 1 内のオゾン微小気泡が含ま 25 れる水溶液に水中放電を行う。より効率的にオゾンナノバブル を製造させるため、容器 1 内のオゾン微小気泡の濃度が飽和濃 度の50%以上に達している場合が好ましい。また、水中放電の電圧は2000~300Vが好ましい。

水中放電に伴う衝撃波の刺激(物理的刺激)により、水中の オゾン微小気泡は急速に縮小され、ナノレベルの気泡となる。 この時に気泡周囲に存在しているイオン類は、縮小速度が急速 5 なため、周囲の水中に逸脱する時間が無く、気泡の縮小に伴っ て急速に濃縮する。濃縮されたイオン類は気泡周囲に極めて強 い高電場を形成する。この高電場の存在のもとで気液界面に存 在する水素イオンや水酸化物イオンは気泡周囲に存在する反対 符号を持つ電解質イオンと結合関係を持ち、気泡周囲に無機質 10 の殻を形成する。この殻は気泡内のオゾンの水溶液中への自然 溶解を阻止するため、オゾンナノバブルは溶解することなく安 定 的 に 水 溶 液 中 に 含 ま れ る 。 な お 、 製 造 さ れ る オ ゾ ン ナ ノ バ ブ ルは200nm以下程度の極めて微小な気泡であるため、水中 における浮力をほとんど受けることが無く、通常の気泡で認め 15 られる水表面での破裂は皆無に近い。

物理的刺激として超音波をオゾン微小気泡に照射することにより、オゾン水を製造する方法を説明する。なお、上述した内容と重複する箇所については説明を省略する。

20 第 4 図 は 超 音 波 発 生 装 置 を 用 い て オ ゾ ン 水 を 製 造 す る 装 置 の 側 面 図 で あ る 。

放電によるオゾン水の製造方法と同様に、微小気泡発生装置 3、取水口31およびオゾンナノバブル含有水溶液排出口32 でオゾン微小気泡を製造し、オゾン微小気泡を容器1内へ送る。

25 容器 1 内には超音波発生装置 4 が設置されている。超音波発生装置 4 の設置場所は特に限定されていないが、効率よくオゾン

ナノバブルを製造するには取水口31とオゾンナノバブル含有水溶液排出口32の間に超音波発生装置4を設置することが好ましい。

まず、電解質イオンを含んだ水の入った容器1内に微小気泡 5 発生装置3を用いてオゾン微小気泡を発生させる。

次に、超音波発生装置 4 を用いて、超音波を容器 1 内のオゾン微小気泡が含まれる水溶液に照射する。より効率的にオゾン水を製造させるため、容器 1 内のオゾン微小気泡の濃度が飽和濃度の 5 0 %以上に達している場合が好ましい。超音波の発信10 周波数は 2 0 k H z ~ 1 M H z が好ましく、超音波の照射は 3 0 秒間隔で発振と停止を繰り返すことが好ましいが、連続に照射してもよい。

次に、物理的刺激として渦流を起こすことにより、オゾン水を製造する方法について説明する。なお、上述した内容と重複する箇所については説明を省略する。

第 5 図はオゾン水を製造するために圧縮、膨張および渦流を 用いた場合の装置の側面図である。放電によるオゾン水の製造 方法および超音波照射によるオゾン水の製造方法と同様に、微 小気泡発生装置 3 、取水口 3 1 およびオゾンナノバブル含有水 20 溶液排出口 3 2 で微小気泡を製造し、オゾン微小気泡を容器 1 内へ送る。容器 1 には容器 1 内のオゾン微小気泡が含まれる水 溶液を部分循環させるための循環ポンプ 5 が接続されており、 循環ポンプ 5 が設置されている配管(循環配管)内には多数の 孔を持つオリフィス(多孔板) 6 が接続され、容器 1 と連結し 25 ている。容器 1 内のオゾン微小気泡が含まれる水溶液は循環ポ ンプ 5 により循環配管内を流動させられ、オリフィス(多孔板)

10

15

20

6 を通過することで圧縮、膨張および渦流を生じさせる。

まず、電荷質イオンを含んだ水の入った容器 1 内に微小気泡 発生装置 3 を用いてオゾン微小気泡を発生させる。

次に、このオゾン微小気泡が含まれる水溶液を部分循環させるため、循環ポンプ 5 を作動させる。この循環ポンプ 5 によりオゾン微小気泡が含まれる水溶液が押し出され、オリフィス(多孔板)6 を通過前及び通過後の配管内で圧縮、膨張及び渦流が発生する。通過時の微小気泡の圧縮や膨張により、および配管内で発生した渦流により電荷を持ったオゾン微小気泡が渦電流を発生させることによりオゾン微小気泡は急激に縮小されオゾンナノバブルとして安定化する。なお、循環ポンプ 5 とオリフィス(多孔板)6 の流路における順序は逆でもよい。

オリフィス (多孔板) 6 は第 6 図では単一であるが、複数設置してもよく、循環ポンプ 5 は必要に応じて省略してもよい。その場合、微小気泡発生装置 2 の水溶液に対する駆動力や高低差による水溶液の流動などを利用することも可能である。

また、第6図に示すように、容器1内に渦流を発生させるための回転体7を取り付けることによってもオゾンナノバブルを製造することができる。回転体7を500~10000rpmで回転させることにより、効率よく渦流を容器1内で発生させることができる。

以下、本発明のオゾン水の特徴・効果を試験した実施例を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

# 25 実施例

製 造 時 に お け る オ ゾ ン 濃 度 が 1 . 5 m g / L で あ る 本 発 明 に

係るオゾン水をガラス瓶に入れて蓋をして冷暗所において保存 をした。

製造後1週間経過した時点で本発明に係るオゾン水中に存在しているオゾンナノバブルを動的光散乱光度計により測定したところ、中心粒径が約140nm (標準偏差約30nm)のナノバブルが安定して存在していた。

6月後にオゾン水のオゾン濃度を紫外線吸収方式で測定したところ1.0mg/Lであり、殺菌等をおこなう上で十分な量のオゾンを含んでいることが確認された。

本発明に係るオゾン水におけるオゾンナノバブルの安定化には電解質イオンの作用が重要である。本発明に係るオゾン水の水質を測定したところ、pH=8.06、電気伝導度=22.3mS/cm、鉄=0.01mg/L、カリウム=130mg/L、ナトリウム=3700mg/L、マグネシウム=350mg/L、ナトリウム=3700mg/L、マグネシウム=350

比較例として、オゾン気泡のバブリングにより得られたオゾン化水の濃度変化を調べたところ、生成直後の値として1.5 mg/Lであったが、2時間後には0.1 mg/L以下の値に減少していた。このオゾン化水において濃度減少の程度はオゾンを水中に供給する手法をバブリンブ以外に変えても大きな変化は認められなかった。

#### 実施例2

20

本発明に係るオゾン水による殺菌効果を調べるため、温泉源 25 水1000mLにおいて同量の本発明に係るオゾン水を混合さ せて菌数の変化を調べた。 温泉源水中の一般細菌96個/1m1、大腸菌20MPN/100m1、レジオネラ菌60CFU/100m1であったものが、製造後1週間経過した本発明に係るオゾン水を1000m しと混合させた結果、一般細菌0個/1m1、大腸菌0MPN/ 100m1、レジオネラ菌10未満CFU/100m1となり 十分な殺菌効果をが認められた。

## 発明の効果

5

本発明のオゾン水およびその製造方法によれば、オゾン水中のオゾンは、気泡径が200mm以下の大きさのナノバブルとして含まれており、1月以上の長期に渡ってオゾンを水溶液中に溶存させることができるようになった。これにより、安定してオゾンの効果を維持させ続けることが可能となり、医療現場や食料の取り扱い現場、魚介類や陸上生物等の養殖や畜産等の現場において、オゾンによる殺菌等ができるようになった。また、気泡径が200mm以下の大きさのナノバブルとしてオゾンが保持されているため、魚介類においては濾水や呼吸、陸上生物においては飲用により生物の体内に取り込まれ、体内に存在する細菌やウイルス等の有害微生物を死滅および増殖の抑制をすることができるようになった。

### 産業上の利用可能性

本発明のオゾン水およびその製造方法により、1月以上の長期に渡ってオゾンを水溶液中に溶存させることができるように 25 なった。これにより、安定してオゾンの効果を維持させ続ける ことが可能となり、殺菌を必要とする医療や食料関係、魚介類 や陸上生物等の養殖や畜産等の分野等において利用可能である。また、気泡径が200nm以下の大きさのナノバブルとしてオゾンが保持されているため、魚介類においては濾水や呼吸、陸上生物においては飲用により生物の体内に取り込まれ、体内に存在する細菌やウイルス等の有害微生物を死滅および増殖の抑制をすることが可能であることから、医療、養殖産業の分野等においても利用することが可能となる。

<参考文献一覧>

10 特許文献 1:

特開2004-60010号公報

## 請求の範囲

1. 気泡の直径が200nm以下であって、前記気泡内にオゾンを含有するオゾンナノバブルが含まれる水溶液からなることを特徴とするオゾン水。

5

- 2. 前記水溶液中のオゾン濃度は 0. 1 m g / L 以上である 請求の範囲第 1 項に記載のオゾン水。
- 3. 水溶液中に含まれるオゾンを含有する微小気泡に物理的 10 刺激を加えることにより、前記微小気泡の気泡径を急激に縮小 させ、オゾンナノバブルを製造することを特徴とするオゾン水 の製造方法。
- 4. 前記微小気泡を急激に縮小させる過程において、気泡径 が200nm以下まで縮小すると前記微小気泡表面の電荷密度 が上昇し、静電気的な反発力が生じることによって、前記微小 気泡の縮小が停止する請求の範囲第3項に記載のオゾン水の製 造方法。
- 5. 前記微小気泡を急激に縮小させる過程において、気液界面に吸着したイオンと静電気的な引力により、前記界面近傍の前記水溶液中に引き寄せられた反対符号を持つ両方のイオンが微小な体積の中に高濃度に濃縮することにより、前記微小気泡周囲を取り囲む殻の働きをし、前記微小気泡内の前記オゾンの1
  25 前記水溶液への拡散を阻害することによって、前記オゾンナノバブルを安定化させる請求の範囲第3項に記載のオゾン水の製

造方法。

5

10

- 6. 前記微小気泡を急激に縮小させる過程において、気液界面に吸着したイオンと静電気的な引力により、前記界面近傍の前記水溶液中に引き寄せられた反対符号を持つ両方のイオンが微小な体積の中に高濃度に濃縮することにより、前記微小気泡周囲を取り囲む殻の働きをし、前記微小気泡内の前記オゾンの前記水溶液への拡散を阻害することによって、前記オゾンナノバブルを安定化させる請求の範囲第3項に記載のオゾン水の製造方法。
- 7. 前記気液界面に吸着したイオンは、水素イオンや水酸化物イオンであり、前記界面近傍に引き寄せられたイオンとして水溶液中の電解質イオンを利用することにより前記オゾンナノバブルを安定化させる請求の範囲第3項に記載のオゾン水の製造方法。
- 8. 前記微小気泡を急激に縮小させる過程において、断熱的 圧縮によって前記微小気泡内温度が急激に上昇し、前記微小気 20 泡の周囲に超高温度に伴う物理化学的な変化を与えることで前 記オゾンナノバブルを安定化させる請求の範囲第3項に記載の オゾン水の製造方法。
- 9. 前記物理的刺激は、放電発生装置を用いて前記微小気泡 25 に放電することである請求の範囲第3項に記載のオゾン水の製 造方法。

10. 前記物理的刺激は、超音波発信装置を用いて前記微小気泡に超音波照射することである請求の範囲第3項に記載のオゾン水の製造方法。

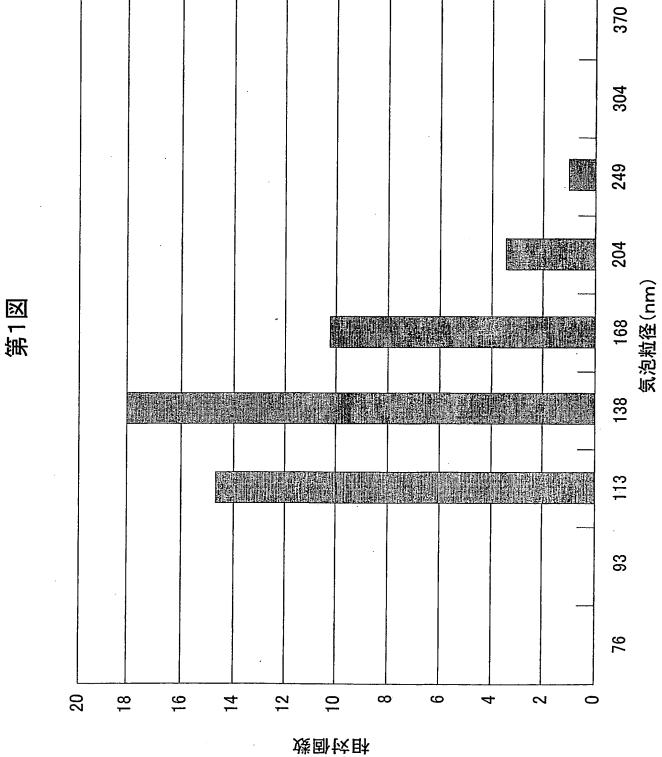
5

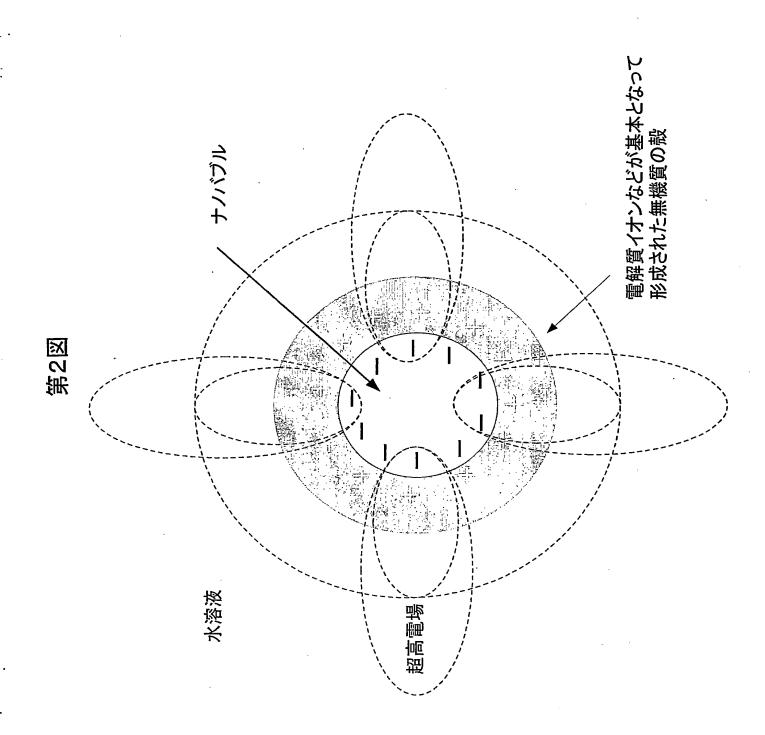
1 1. 前記物理的刺激は、前記水溶液が入った容器内に取り付けた回転体を作動させることにより前記水溶液を流動させ、前記流動時に生じる圧縮、膨張および渦流を利用することである請求の範囲第 3 項に記載のオゾン水の製造方法。

10

15

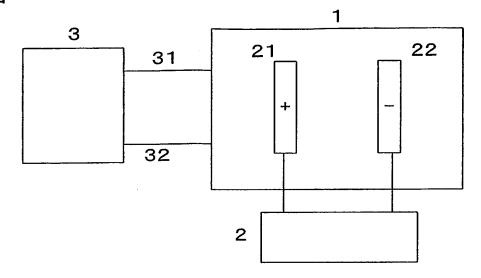
12. 前記物理的刺激は、前記容器に循環回路を形成した場合において、前記容器内の前記微小気泡が含まれる前記水溶液を前記循環回路へ前記微小気泡が含まれる前記水溶液を取り入れた後、前記循環系回路内に備えつけられた単一若しくは多数の孔を持つオリフィス若しくは多孔板を通過させることで圧縮、膨張および渦流を生じさせることである請求の範囲第3項に記載のオゾン水の製造方法。



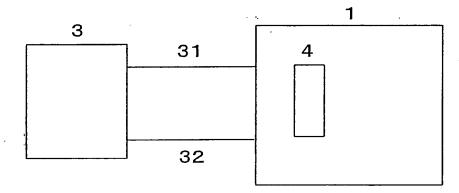


3/4

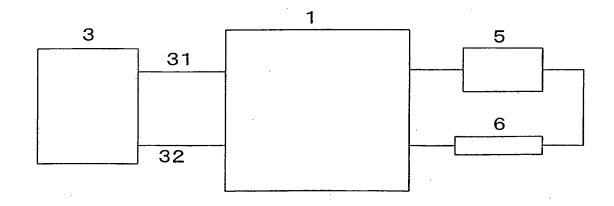
第3図



第4図



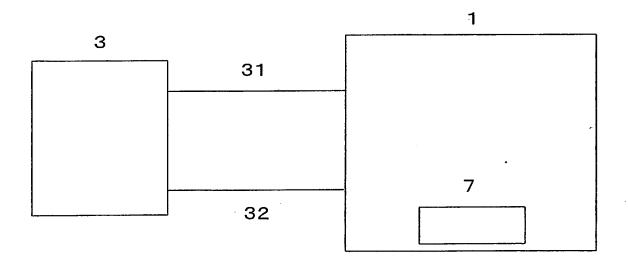
第5図



PCT/JP2005/003811

4/4

第6図



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/003811

| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int Cl <sup>7</sup> C02F1/78, C01B13/10, C02F1/36, 1/46   |  |  |                               |  |  |
|---|--|--|-------------------------------|--|--|
| According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC   |  |  |                               |  |  |
| B. FIELDS SEARCHED  |  |  |                               |  |  |
|   | nentation searched (classification system followed by classification syste |  |                               |  |  |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields sear<br>Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-20<br>Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-20             |  |  |                               |  |  |
| Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  JICST FILE (JOIS), WPI (DIALOG)   |  |  |                               |  |  |
| C. DOCUMEN  | ITS CONSIDERED TO BE RELEVANT  |  |                               |  |  |
| Category*   | Citation of document, with indication, where ap  | propriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No.         |  |  |
| x   | WO 2003/22736 A1 (LEE, Hag-J<br>20 March, 2003 (20.03.03),<br>Claims<br>& KR 2003/022733 A & EP<br>& US 2004/245087 A1 & JP  | 1436229 A1   | 1-9                           |  |  |
| x   | JP 2002-307053 A (Daikin Ind<br>22 October, 2002 (22.10.02),<br>Claims; Par. No. [0026]<br>(Family: none)  | ustries, Ltd.),  | 1-8,10                        |  |  |
| X   | JP 2001-252664 A (Kabushiki<br>18 September, 2001 (18.09.01)<br>Claims; Par. Nos. [0014], [00<br>(Family: none)  | ,  | 1-8,10                        |  |  |
| Further documents are listed in the continuation of Box C.  |  | See patent family annex.   |                               |  |  |
| Special categories of cited documents:     "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance   |  | "T" later document published after the inte<br>date and not in conflict with the applica<br>the principle or theory underlying the in  | ation but cited to understand |  |  |
| "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is  |  | "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone   |                               |  |  |
| cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed |  | "Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art document member of the same patent family |                               |  |  |
| Date of the actual completion of the international search 28 April, 2005 (28.04.05)   |  | Date of mailing of the international sear 17 May, 2005 (17.05  |                               |  |  |
| Name and mailing address of the ISA/<br>Japanese Patent Office  |  | Authorized officer   |                               |  |  |
| Facsimile No.   |  | Telephone No.  |                               |  |  |

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/003811

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No |
|-----------|--|----------------------|
| х         | Microfilm of the specification and drawings<br>annexed to the request of Japanese Utility<br>Model Application No. 9024/1984 (Laid-open<br>No. 122337/1985)<br>(Masuo YAMAMOTO),<br>17 August, 1985 (17.08.85),<br>Claims; page 3, line 8 to page 4, line 16<br>(Family: none) | 1-8,10,12            |
| х         | JP 2002-543960 A (CANZONE LTD.), 24 December, 2002 (24.12.02), Claims; Par. Nos. [0056], [0066] & WO 2000/67886 A & CA 2271170 A & AU 4388700 A & EP 1173271 A1 & US 6209855 B1  | 1,2                  |
| У         | Mizuki GOTO et al., "Nanobubble no Hassei<br>Tokusei ni Kansuru Kenkyu", Dai 40 Kai<br>Nippon Dennetsu Symposium Koen Ronbunshu<br>Vol.II, pages 359 to 360, 2003, full text   | 1,2                  |
| Y         | JP 2003-334548 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 25 November, 2003 (25.11.03), Claims; table 4 (Family: none)  | 1-8,10               |
| Y         | JP 10-251883 A (Kabushiki Kaisha VMC),<br>22 September, 1998 (22.09 <sup>°</sup> .98),<br>Claims<br>(Family: none)   | 1-8,10               |
| A         | Jong-Yun Kim et al., Zeta Potential of<br>Nanobubbles Generated by Ultrasonication<br>in Aqueous Alkyl Polyglycoside Solutions,<br>Journal of Colloid and Interface Science,<br>223, 2000, full text   | 1-8,10               |
| A         | US 2003/0164306 A1 (Senkiw),<br>04 September, 2003 (04.09.03),<br>Claims<br>& WO 2003/72507 A1   | 1,2                  |
|           |  |                      |
|           |  |                      |
|           |  |                      |
|           |  |                      |

#### 国際調査報告

A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC)) Int.Cl.<sup>7</sup> C02F1/78, C01B13/10, C02F1/36, 1/46

#### B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int.Cl.7 C02F1/78, C01B13/10, C02F1/36, 1/46

### 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報

1922-1996年

日本国公開実用新案公報

1971-2005年

日本国実用新案登録公報

1996-2005年

日本国登録実用新案公報

1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

JICST ファイル(JOIS)、WPI(DIALOG)

#### C. 関連すると認められる文献

| 1,0,0,000       | 另 と する こ  |               |  |  |
|-----------------|---|---------------|--|--|
| 引用文献の<br>カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示   | 関連する 請求の範囲の番号 |  |  |
| X               | WO 2003/22736 A1 (LEE, Hag-Joo) 2003.<br>03.20, 特許請求の範囲 &KR 2003/022733 A &EP 1436229 A1 &US<br>2004/245087 A1&JP 2005-502456 A | 1 — 9:        |  |  |
| X               | JP 2002-307053 A (ダイキン工業株式会社) 2002.<br>10.22, 特許請求の範囲、【0026】 (パテントファミリーな<br>し)  | 1-8, 10       |  |  |

#### ▼ C欄の続きにも文献が列挙されている。

「パテントファミリーに関する別紙を参照。

#### \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示す もの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日 以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行 日若しくは他の特別な理由を確立するために引用す る文献(理由を付す)
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願。

の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって 出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論 の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明 の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以 上の文献との、当業者にとって自明である組合せに よって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

28.04.2005

国際調査報告の発送日

17. 5. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁(ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官(権限のある職員)

4D 9831

小久保 勝伊

電話番号 03-3581-1101 内線 3421

| C(続き).          | 関連すると認められる文献  |                  |
|-----------------|---|------------------|
| 引用文献の<br>カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示   | 関連する<br>請求の範囲の番号 |
| X               | JP 2001-252664 A (株式会社駿河園) 2001.09.1<br>8, 特許請求の範囲、【0014】、【0015】 (パテントファミリーなし)  | 1-8, 10          |
| X               | 日本国実用新案登録出願 59-9024 号(日本国実用新案登録出願公開 60-122337 号)の願書に添付した明細書及び図面の内容を撮影したマイクロフィルム(山本 増男),1985.08.17,実用新案登録請求の範囲、第3頁第8行-第4頁第16行 (パテントファミリーなし)  | 1-8, 10,<br>12   |
| X               | JP 2002-543960 A(カンゾーン リミティド)2002.<br>12.24, 特許請求の範囲、【0056】、【0066】 &WO<br>2000/67886 A &CA 2271170 A &AU 4388700 A &EP 1173271 A1 &US<br>6209855 B1                               | 1, 2             |
| Y               | 後藤 瑞希 他4名, ナノバブルの発生特性に関する研究, 第40回 日本伝熱シンポジウム 講演論文集 Vol. II, p359-360, 2003,全文   | 1, 2             |
| Y               | JP 2003-334548 A (独立行政法人産業技術総合研究所)<br>2003.11.25, 特許請求の範囲、表4 (パテントファミリー<br>なし)  | 1-8, 10          |
| Υ               | JP 10-251883 A (株式会社ブイエムシー) 1998.09.<br>22, 特許請求の範囲 (パテントファミリーなし)   | 1-8, 10          |
| A               | Jong-Yun Kim et al., Zeta Potential of Nanobubbles Generated by Ultrasonication in Aqueous Alkyl Polyglycoside Solutions, Journal of Colloid and Interface Science, 223, 2000, 全文 | 1-8, 10          |
| A               | US 2003/0164306 Al (Senkiw) 2003.09.<br>04, 特許請求の範囲 &WO 2003/72507 Al   | 1, 2             |
|                 |   |                  |
|                 |   |                  |
|                 |   |                  |